This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19)



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number 2001102316 A

(43) Date of publication of application: 13.04.01

(51) Int CI

H01L 21/208

C30B 29/38

H01L 33/00

H01S 5/323

(21) Application number 11277045

(71) Applicant:

RICOH CO LTD SHIMADA

MASAHIKO YAMANE HISANORI

(22) Date of filing: 29.09.99

(72) Inventor

SARAYAMA SHOJI SHIMADA MASAHIKO YAMANE HISANORI

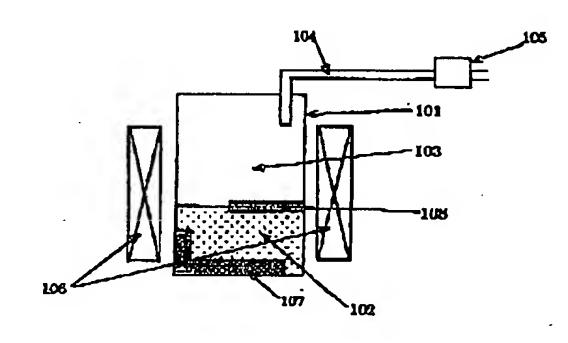
(54) METHOD AND DEVICE FOR CRYSTAL GROWTH AND III GROUP NITRIDE CRYSTAL AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide III group nitride crystals in a practical size for manufacturing a light-emitting diode or LD with high performance and a semiconductor device, and to provide a crystal growth method and a crystal growth device, capable of growth of the III group nitride crystals.

SOLUTION In Na and Ga mixed melting liquid 107 and on an Na and Ga mixed melting liquid surface 108, nitrogen gas or nitrogen components in the melting liquid supplied from the nitrogen gas and Ga are allowed to react so that continuous GaN crystals can grow and that the crystal size can be made large.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO



(19)日本国特許庁(JP)

2004年 1月 6日 15時30分

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出關公開番号 特開2001-102316

(P2001-102316A)

平成13年4月13日(2001.4.13) (43)公园日

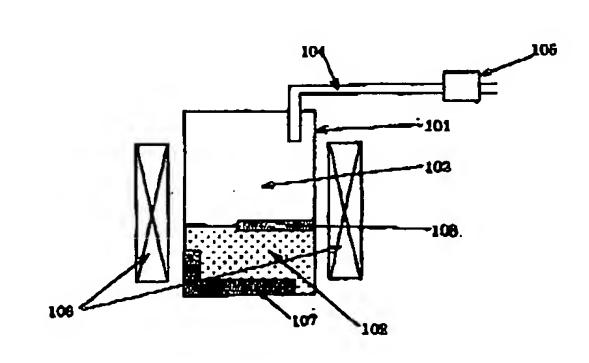
	·	, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		
(51) Int.Cl. ^v	鏡別記号	P I		
•		HOIL 21/208 D 4G077		
		C30B 29/38 D 5F041		
C30B 29/38		H01L 33/00 C 5F053		
H01L 39/00 H01S 5/32		H01S 5/323 5F073		
		審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 12]		
(21)出願番号	特爾平11-277045	(71) 出題人 000006747		
		株式会社リコー		
(22) 出願日	平成11年9月29日(1999.9.29)	東京都大田区中馬込1丁目3番6号		
		(71) 出顧人 599137389 島田 昌彦		
		(71) 出題人 599138526		
		山根 久典		
		宮城県仙台市宮城野区橋ヶ谷1-12-4		
		(74)代理人 100090240		
			弁理上 組本 雅治	
		最終質に		

結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族室化物結晶および半導体デバイス (54) 【発明の名称】

(57)【要約】

高性能の発光ダイオードやLD等のデバイス 【題紙】 を作製するための実用的な大きさの111族窒化物結晶お よび半導体デバイスを提供し、また、このようなIII族 空化物結晶を成長させることの可能な結晶成長方法およ び結晶成長装置を提供する。

【解決手段】 NaとGaの混合融液中107及び混合 融液表面108で、容素ガス或いは窒素ガスから供給さ れた融液中の窒素成分とGaとが反応することで、機続 的なG a N結晶が成長し、結晶サイズの大きなものを得 ることが可能となる。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器内で、低融点かつ再承気圧の金属融液中あるいは金属融液表面において、少なくともII I族金属元素を含む物質と少なくとも窒素元素を含む物質とから、III族金属元素と窒素元素とにより構成されるIII族窒化物を結晶成長させることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項2】 請求項1記載の結品成長方法において、 低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面 に、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合 物もしくは化合物からIII族金属成分が供給されること を特徴とする結品成長方法。

【請求項3】 請求項2記載の結晶成長方法において、 III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物も しくは化合物を、反応容器の外部より供給することを特 徴とする結晶成長方法。

【請求項4】 請求項2記載の結晶成長方法において、 III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物も しくは化合物が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中に含 まれていることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項5】 請求項2乃至請求項4のいずれか一項に 記載の結晶成長方法において、111族金属元素と他の元 素とにより構成される混合物もしくは化合物が、111族 窒化物結晶が成長する領域とは空間的に分離した領域に 存在することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項6】 請求項5記載の結晶成長方法において、 III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物も しくは化合物が存在する領域の温度と、III族窒化物結 晶が成長する領域の温度とが異なっていることを特徴と する結晶成長方法。

【請求項7】 請求項2乃至請求項6のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族、窒化物結晶が成長する温度付近で分解あるいは溶融もしくは金属融液中に溶解することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項8】 請求項2乃至請求項7のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、111族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、111族金属元素と他の元素とにより構成される合金であることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項9】 請求項1万至請求項8のいずれか一項に 記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金 届がアルカリ金属であることを特徴とする結晶成長方 法。

【請求項10】 請求項9記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属であるアルカリ金属がNaであることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項11】 請求項1乃至請求項10のいずれかー・ 項に記載の結品成長方法を用いてIII族窒化物結品の結 晶成長を行うことを特徴とする結晶成長装置。

【請求項12】 請求項1乃至請求項10のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させたIII族 ②化物結晶。

【請求項13】 請求項12記載のIII族空化物結晶を 用いて作製された半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶成長方法およ び結晶成長装置および111族祭化物結晶および半導体デ バイスに関する。

[0002]

【従来の技術】現在、紫~青~緑色光源として用いられているInGaAlN系(III族窓化物)デバイスは、そのほとんどがサファイアあるいはSiC基板上にMO-CVD法(有機金属化学気相成長法)やMBE法(分子級結晶成長法)等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアやSiCを基板として用いる場合には、III族窒化物との熱感現係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなる。このために、デバイス特性が悪く、例えば発光デバイスの寿命を良くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという問題がある。

【0003】さらに、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題がある。また、サファイア基板上に作製したII I族窒化物半導体デバイスは劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード(LD)で必要とされる共振器端面を劈開で得ることが容易ではない。このため、現在はドライエッチングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を100μm以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形での共振器端面形成を行なっている。この場合にも、従来の1.Dのような共振器端面とチップ分離を単一工程で、容易に行なうことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

【0004】この問題を解決するために、サファイア基 板上にIII族窒化物半導体膜を選択横方向成長やその他 の工夫を行なうことで、結晶欠陥を低減させることが提 案されている。

[0005] 例えば文献「Japanese Journal of App lied Physics Vol.36 (1997) Part 2, No.12A, L1568-1571」(以下、第1の従来技術と称す)には、図6に示すようなレーザダイオード(LD)が示されている。図6のレーザダイオードは、MO-VPE(有機企属気相成長)装置にてサファイア基板1上にGaN低温パッファ層2とGaN層3を順次成長した後に、選択成長用のSiO2マスク4を形成する。このSiO2マスク

(3)

4は、別のCVD(化学気相堆積)装置にてSiO2膜を 堆積した後に、フォトリソグラフィー、エッチング工程 を経て形成される。次に、このSiO2マスク4上に再 度、MO-VPE装置にて20μmの厚さのGaN膜 3'を成長することで、横方向にGaNが送択成長し、 選択機方向成長を行なわない場合に比較して結晶欠陥を 低減させている。さらに、その上層に形成されている変 調ドープ歪み超格子層(MD-SLS)5を導入すること で、活性層6へ結晶欠陥が延びることを防いでいる。こ の結果、選択機方向成長および変調ドープ歪み超格子層 を用いない場合に比較して、デバイス寿命を長くするこ とが可能となる。

【0006】この第1の従来技術の場合には、サファイア基板上にGaN膜を選択横方向成長しない場合に比べて、結晶欠陥を低減させることが可能となるが、サファイア基板を用いることによる、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。さらには、SiO2マスク形成工程を挟んで、MO-VPE装置による結晶成長が2回必要となり、工程が複雑化するという問題が新たに生じる。

【0007】また、別の方法として、例えば文献「Applied Physics Letters, Vol.73,No.6, P832-834(1998)」(以下、第2の従来技術と称す)には、GaN厚膜基板を応用することが提案されている。この第2の従来技術では、前述の第1の従来技術の20μmの選択横方向成長後に、H-VPE(ハイドライド気相成長)装置にて200μmのGaN厚膜を成長し、その後に、この厚膜成長したGaN膜を150μmの厚さになるように、サファイア基板側から研磨することにより、GaN基板を作製する。このGaN基板上にMO-VPE装置を用いて、LDデバイスとして必要な結晶成長を順次行ない、LDデバイスを作製する。この結果、結晶欠陥の問題に加えて、サファイア基板を用いることによる絶縁性と劈開に関する前述の問題点を解決することが可能となる。

【0008】しかしながら、第2の従来技術は、第1の 従来技術よりもさらに工程が複雑になっており、より一 層のコスト高となる。また、第2の従来技術の方法で2 00μmものGaN厚膜を成長させる場合には、其板で あるサファイアとの格子定数差および熱膨張係数差に伴 う応力が大きくなり、基板の反りやクラックが生じると いう問題が新たに発生する。

【0009】この問題を回避するために、特開平10~256662号では、厚膜成長する元の基板(サファイアとスピネル)の厚さを1mm以上とすることが提案されている。このように、厚さ1mm以上の基板を用いることにより、200μmの厚膜のGaN膜を成長させても、基板の反りやクラックを生じさせないようにしている。しかしながら、このように厚い基板は、基板自体のコストが高く、また研解に多くの時間を費やす必要があ

り、研磨工程のコストアップにつながる。すなわち、厚い基板を用いる場合には、薄い基板を用いる場合に比べて、コストが高くなる。また、厚い基板を用いる場合には、厚原のGaN膜を成長した後には基板の反りやクラックが生じないが、研磨の工程で応力緩和し、研磨途中で反りやクラックが発生する。このため、厚い基板を用いても容易に、結晶品質の高いGaN基板を大面積化で作製することはできない。

【0010】-方、文献「Journal of Crystal Growth, Vol.189/190, p.153-158 (1998)」(以下、第3の従来技術と称す)には、GaNのバルク結晶を成長させ、それをホモエビタキシャル基板として用いることが提案されている。この技術は、1400~1700℃の高温、および数10kbarもの超高圧の発素圧力中で、液体GaからGaNを結晶成長させる手法となっている。この場合には、このバルク成長したGaN基板を用いて、デバイスに必要なIII族窓化物半導体膜を成長することが可能となる。従って、第1および第2の従来技術のように工程を複雑化させることなく、GaN基板を提供できる。

【0011】しかしながら、第3の従来技術では、高温、高圧中での結晶成長が必要となり、それに耐えうる反応容器が極めて高価になるという問題がある。加えて、このような成長方法をもってしても、得られる結晶の大きさは高々1cm程度であり、デバイスを実用化するには小さ過ぎるという問題がある。

【0012】この高温、高圧中でのGaN結晶成長の間 題点を解決する手法として、文献「Chemistry of Mat erials Vol.9 (1997) p.413-416」(以下、第4の従 来技術と称す)には、Naをフラックスとして用いたG aN結晶成長方法が提案されている。この方法は、フラ ックスとしてのアジ化ナトリウム(NaN3)と金属Ga とを原料として、ステンレス製の反応容器(容器内寸 法: 内径=7、5mm、長さ=100mm)に電索雰囲 気で封入し、その反応容器を600~800℃の温度で 24~100時間保持することにより、GaN結晶を成 長させるものである。この第4の従来技術の場合には、 600~800℃程度の比較的低温での結晶成長が可能 であり、容器内圧力も高々100kg/cm²程度と第 3の従来技術に比較して圧力を低くできる点が特徴であ る。しかし、この方法の問題点としては、得られる結晶 の大きさが1mmに満たない程度に小さい点である。こ の程度の大きさではデバイスを実用化するには第3の従 米技術の場合と同様に小さすぎる。

[0013]

【発明が解決しようとする課題】木発明は、第1や第2の従来技術の問題点である工程を複雑化させることなく、第3の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることなく、かつ第3や第4の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダ

5

イオードやLD等のデバイスを作製するための実用的な 大きさのIII族窒化物結晶および半導体デバイスを提供 し、また、このようなIII族窒化物結晶を成長させるこ との可能な結晶成長方法および結晶成長装置を提供する ことを目的としている。

[0014]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、反応容器内で、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中あるいは金属融液表面において、少なくともIII族金属元素を含む物質と少なくとも窒素元素を含む物質とから、III族金属元素と窒素元素とにより構成されるIII族窒化物を結晶成長させることを特徴としている。

【0015】また、請求項2記載の発明は、請求項1記 载の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属 融液中或いは金属融液表面に、III族金属元素と他の元 素とにより構成される混合物もしくは化合物からIII族 金属成分が供給されることを特徴としている。

【0016】また、請求項3記載の発明は、請求項2記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、反応容器の外部より供給することを特徴としている。

【0018】また、請求項5記載の発明は、請求項2万 全請求項4のいずれか一項に記載の結晶成長方法におい て、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合 物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する領域 とは空間的に分離した領域に存在することを特徴として いる。

【0019】また、請求項6記載の発明は、請求項5記 載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素 とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領 域の温度と、III族窒化物結晶が成長する領域の温度と が異なっていることを特徴としている。

【0020】また、請求項7記載の発明は、請求項2乃 全請求項6のいずれか一項に記載の結晶成長方法におい 40 て、III族企属元素と他の元素とにより構成される混合 物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する温度 付近で分解あるいは溶融もしくは金属融液中に溶解する ことを特徴としている。

【0021】また、請求項8記載の発明は、請求項2万 至請求項7のいずれか一項に記載の結晶成長方法におい て、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合 物もしくは化合物が、III族金属元素と他の元素とによ り構成される合金であることを特徴としている。

【0022】また、請求項9記載の発明は、請求項1万 50

至請求項8のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属がアルカリ金属であることを特徴としている。

【0023】また、請求項10記載の発明は、請求項9 記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金 属であるアルカリ金属がNaであることを特徴としてい る。

【0024】また、請求項11記載の発明は、請求項1 乃至請求項10のいずれか一項に記載の結晶成長方法を 用いて111族窒化物結晶の結晶成長を行うことを特徴と している。

【0025】また、諸求項12記載の発明は、請求項1 乃至諸求項10のいずれか一項に記載の結晶成長方法を 用いて結晶成長させたIII族窒化物結晶である。

【0026】また、請求項13記載の発明は、請求項1 2記載のIII族窒化物結晶を用いて作製された半導体デ バイスである。

[0027]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。本発明は、反応容器内で、低触点かつ高熱気圧の金属融液中あるいは金属融液表面において、少なくとも111族金属元素(例えば、Ga(ガリウム))を含む物質と少なくとも窒素元素を含む物質とから、111族金属元素と窒素元素とにより構成される111族窒化物を結晶成長させることを特徴としている。

【0028】より詳細に、反応容器は、111族窒化物が結晶成長できるように温度制御可能となっている。また、反応容器内には、低融点かつ高蒸気圧の金属があり、この低融点かつ高蒸気圧の金属は、111族窒化物が結晶成長可能な温度領域で融液となっている。この温度制御された反応容器内で、低融点かつ高蒸気圧の金属が融液となっており、その金属融液中あるいは金属融液表面で111族金属元素と窒素元素とにより構成される111族窒化物結晶が成長する。ここで、少なくとも111族金属元素を含む物質と、少なくとも発素元素を含む物質とが、111族窒化物の原料となっている。

【0029】また、本発明は、上述の川族谷化物結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面に、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物からIII族金属成分が供給されることを特徴としている。

【0030】ここで、111族金属元素元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物から供給された111族金属成分が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面で、少なくとも営業元素を含む物質と反応することで、111族窒化物結晶が成長する。

【0031】なお、以下では、低融点かつ高蒸気圧の金属がNaであり、少なくともIII族金属元素を含む物質が金属Gaであるとして説明する。

【0032】図1は本発明に係る結晶成長装置の構成例

7

を示す図である。図1の例では、反応容器101内には、低融点かつ高蒸気圧の金属としてのNaと、少なくとも111族金属元素を含む物質としての金属Gaとが収容され、それらはIII族窒化物結晶が成長する温度領域で混合融液102を形成している。

【0033】また、反応容器101内の空間領域には、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガス(N2)103が充填されている。この窒素ガス103は、窒素供給管101を通して、反応容器101外から供給可能な状態となっており、窒素圧力を調整するために、図1の装置では、圧力調整機構105が設けられている。この圧力調整機構105は、例えば、圧力センサー及び圧力調整弁等により構成されており、この圧力調理機構105によって、反応容器101内の窒素圧力は、例えば50気圧に制御されている。

【0034】また、反応容器101には、結晶成長可能な温度に制御可能な加熱装置106が具備されている。加熱装置106により反応容器101内をIII族室化物結晶が成長する温度(例えば750℃)に制御することで、低触点かつ高熱気圧の金属であるNaとIII族金属原料であるGaとの混合融液102が形成されるようになっている。このとき、混合融液102からIII族金属であるGaが供給され、加熱装置106によって反応容器101内を成長温度に一定保持することで、III族役化物としてのGaN結晶が混合融液中107及び混合融液表面108で結晶成長するようになっている。

【0035】このように、図1の結晶成長装置では、NaとGaの混合触液中107及び混合触液表面108で、窒素ガス或いは窒素ガスから供給された融液中の発素成分とGaとが反応することで、継続的なGaN結晶 30が成長し、結晶サイズの大きなものを得ることが可能となる。

【0036】また、図2は木発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。なお、図2において、図1と同様の箇所には同じ符号を付している。

【0037】図2の構成例では、反応容器101の外部にGaとNaの混合融液の融液ホルダー211があり、この融液ホルダー211はGaとNaの混合物が融液として存在できる温度に保持されている。この融液ホルダー211の上部の圧力供給管212から窒素ガスによっ40て、反応容器101内の圧力より高い圧力を供給することで、融液ホルダー211に保持されているGaとNaの混合融液を、融液ホルダー供給管213を介して、反応容器101内部に供給可能になっている。

【0038】このように、図2の構成例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を(例えば、GaとNaの混合融液を)、反応容器101の外部から供給可能となっている。ここで、反応容器101の外部より供給されるIII族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物は、制御さ

れた量のみ反応容器101内に供給可能となっている。 【0039】このように、GaとNaの混合融液を反応容器101の外部から供給することで、図1の説明で述べた継続的なGaN結晶の成長に加えて、Gaの反応容器101内での量を一定に保持することが可能となり、GaN結晶を一層安定して成長させることができる。

【0040】なお、図2の例では、III族企属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を反応容器101の外部より供給するようにしているが、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を外部より供給するのではなく、図1に示したように、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、反応容器101内に最初から存在させても良い。この場合、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物であるGaとNaの混合融液が最初から反応容器101内に存在することで(III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中に含まれていることで)、安定的に外乱が少なく結晶成長が継続し、結晶欠陥の少ないGaN結晶を成長することが可能となる。

【0041】換言すれば、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族名化物結晶が成長する領域と空間的に分離した領域に存在していれば良い。

【0012】図3は本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。なお、図3において、図1と同様の簡所には同じ符号を付している。

【0043】図3の構成例が図1の構成例と異なるところは、図3の構成例では、反応容器101の加熱装置を、III旅室化物結晶が成長する領域を加熱する第一の加熱装置106と、III旅企属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域311を加熱する第二の加熱装置312とに分離している点である。

【0044】図3の例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物として、GaとNaの金属間化合物を用いており、その金属間化合物はIII族窒化物結晶が成長する領域から分離された領域311に存在している。この金属間化合物を加熱する第二の加熱装置312は、結晶成長する領域を加熱する第一の加熱装置106と分離していることで、独立的に温度制御が可能である。

【0045】換言すれば、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域の温度と、III族窒化物結晶が成長する領域の温度とを異なったものにすることができる。

【0046】なお、上述の例では、第一の加熱装置106と第二の加熱装置312が分離制御する構造となっているが、加熱装置は必ずしも分離されている必要はな

特間2001-102316

9

く、加熱装置が一つでIII族窒化物結晶を成長させる領域の温度と、III族元素と他の元素とにより構成される混合物省しくは化合物が存在する領域の温度とを相違させる構造となっていれば良い。

【0047】 具体的に、結晶成長領域を結晶成長温度として例えば750℃に第一の加熱装置106で加熱し、金属間化合物が存在する領域311を第二の加熱装置312で530℃に保持する。この状態では、領域311に存在する金属間化合物から徐々にIII族金属成分であるGaが、GaとNaの混合融液102中に溶出し、II 10I族窓化物としてGaN結晶が混合融液中107および混合融液表面108で結晶成長する。ここで、GaとNaの金属間化合物からIII族金属成分であるGaが徐々に浴け出すことで、安定的に良質なIII族窒化物結晶を継続的に成長させることが可能となる。

【0048】このように、図3の構成例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物は、III族窒化物結晶が成長する領域107,108とは離れた領域311にあり、III族金属成分は、このIII族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域311から、III族窒化物結晶が成長する領域107,108に供給される。このIII族窒化物結晶が成長する領域107,108に供給されたIII族金属成分と窒素元素を含む窒素成分とが反応することで、III族窒化物結晶を安定的に継続して成長させることができる。

【0049】また、上述の例では、III族窒化物結晶を成長させる領域107,108の温度と、III族元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域311の温度とが異なっている場合について 30説明したが、水発明は、これら二つの領域の温度が異なっていなくても、空間的に一つの領域が分離されていれば良い。

【0050】換言すれば、III族企風元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する領域と空間的に分離した領域に存在していれば良い。

【0051】図4は本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。図4の構成例では、反応容器401内には、低融点かつ高蒸気圧の金属としてNaがあり、NaはIII族窒化物結晶が成長する温度領域でNa融液402となっている。また、反応容器401の下部には、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物として、例えばGaN409があり、GaN409はNa融液102で覆われている。

【0052】また、反応容器401内の空間領域には、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガス(N2)403が充填されている。この窒素ガス403は、窒素 (公給管404を通して、反応容器401の外部から供給可能となっている。この時、窒素圧力を調整するため

に、圧力調整機構405が設けられている。なお、この 圧力調整機構405は圧力センサー及び圧力調整弁等か ら構成されている。この圧力調整機構405によって、 反応容器401内の窒素圧力は、例えば50気圧に制御 されている。

10

【0053】また、反応容器401には、結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置406が具備されている。加熱装置406によりIII族窒化物結晶が成長する温度(例えば750℃)に反応容器401内を制御することで、低融点かつ高蒸気圧の金属であるNaが触液402となっており、このとき、GaN409は分解し、そこから徐々にGaが供給され、反応容器401内の温度を加熱装置406によって結晶成長温度に一定保持することで、III族窒化物としてのGaN結晶が混合融液中407および混合融液表面408で結晶成長する。

【0054】ここで用いるGaN409は原料としてのものであり、単結晶のみならず、多結晶、非品質でも良い。また、結晶性のものでも結晶欠陥が多いものや結晶サイズの小さいもの等のそのままでは基板として用いることが困難なものでも良い。従って、良質の基板として使用可能なサイズのGaN結晶を低コストで得ることが可能となる。

【0055】このように、図4の構成例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、III族空化物結晶が成長する温度付近で分解あるいは溶融もしくは金属融液中に溶解させるようにしている。これにより、III族金属成分が、III族全化物の結晶成長する領域に供給され、窒素成分と反応することで、III族窒化物結晶を成長させることができる。

【0056】そして、本発明では、上述したような結晶成長方法、結晶成長装置により結晶成長させたIII族窒化物結晶を用いて、III族窒化物半導体デバイスを作製することができる。

【0057】図5は本発明に係る半導体デバイスの構成 例を示す図である。なお、図5の例では、半導体デバイ スは半導体レーザとして構成されている。 図5を参照す ると、この半導体デバイスは、 F述したような仕方で結 品成長させたIII族窒化物結晶(図5の例では、GaN結 品)を用いたn型GaN基板501上に、n型A1Ga Nクラッド層502、n型GaNガイド層503、In GaN MQW (多重量子片戸) 活性層504、p型G aNガイド唇505、p型AlGaNクラッド層50 6、p型GaNコンタクト層507が順次に結晶成長さ れている。この結晶成長方法としては、MO-VPE (有機金属気相成長) 法やMBE (分子線エピタキシ 一) 法等の薄膜結晶成長方法を用いることができる。 [0058] 次いで、GaN、AlGaN、InGaN の程層膜にリッジ構造を形成し、SiO2絶縁膜508 をコンタクト領域のみ穴開けした状態で形成し、上部及

11

び下部に各々p側オーミック電極Al/Ni 509及 ぴn側オーミック電極Al/Ti 510を形成して、 図5の半導体デバイス(半導体レーザ)が構成される。

【0059】この半導体レーザのp側オーミック電極A 1/Ni 509及びn側オーミック電極A1/Ti 510から電流を注入することで、この半導体レーザは 発振し、図5の矢印Aの方向にレーザ光を出射させることができる。

【0060】この半導体レーザは、本発明のIII族窒化物結晶(GaN結晶)を基板501として用いているため、半導体レーザデバイス中の結晶欠陥が少なく、大出力動作日つ長寿命のものとなっている。また、GaN基板501はn型であることから、基板501に直接電板510を形成することができ、第…の従来技術(第6図)のようにp側とn側の2つの電極を表面からのみ取り出すことが必要なく、低コスト化を図ることが可能となる。更に、光出射端面を劈開で形成することが可能となり、チップの分離と併せて、低コストで高品質なデバイスを実現することができる。

【0061】なお、上述の各例では、低融点かつ高蒸気 20 圧の金属としてアルカリ金属であるNaを用いているが、Naに限らず、K等を用いることもできる。すなわち、低融点かつ高蒸気圧の金属としては、III族祭化物結晶を成長させる温度において、融液となっているものであれば、Na以外のアルカリ金属を用いることもできる。

【0062】また、上述の例では、少なくともIII族金 属元素を含む物質として、Gaを用いているが、Gaに 限らず、AlやIn等の単体の金属、あるいはそれらの 混合物、合金等を用いることもできる。

【0063】また、上述の例では、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガスを用いているが、窒素ガスに限らず、NII3等のガスやNaN3等の固体を用いることもできる。

【0064】また、上述の各例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物として、GaNを用いたが、GaNに限らず、A1NやInN等の他のIII族窒化物を用いることもできる。

【0065】また、III族金属元素と他の元素とにより 構成される混合物もしくは化合物としては、GaNやA 1N, InN等のIII族窒化物に限らず、例えばGaと Naの金属間化合物を用いて、III族窒化物として例え ばGaNを結晶成長させても良い。この場合、GaとN aの金属間化合物は、GaNが結晶成長する温度(例え は750℃)付近では分解しており、III族金属成分と してのGaが結晶成長領域に供給可能である。また、II I族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もし くは化合物としては、上述したものに限らず、III族金 属元素と他の元素とにより構成される合金であっても良 い。 【0066】具体的には、III族金属元素と他の元素から構成される混合物もしくは化合物として、GaとNaの金属間化合物、あるいはGaとKの金属間化合物を挙げることができる。また、他の合金として、GaとFeの合金、GaとCuの合金、GaとMnの合金、GaとCrの合金、GaとCoの合金を挙げることができる。例えばGaとFeの合金の場合には、成長温度が750~850℃で分解することから、III族金属成分であるGaが結晶成長領域に供給可能となる。

[0067]

【発明の効果】以上に説明したように、請求項1乃至請 求項11記載の発明によれば、反応容器内で、低融点か つ高蒸気圧の金属融液中あるいは金属融液表面におい て、少なくともIII族金属元素を含む物質と少なくとも 室素元素を含む物質とから、川族金属元素と窒素元素 とにより構成されるIII族窓化物を結晶成長させるよう になっており、低触点かつ高蒸気圧の金属融液を用い、 この金属融液中あるいは金属融液表面で結晶成長させる ことにより、高品質の結晶成長に必要かつ適切量の111 族金属成分を持続的に供給することが可能となる。その 結果、低コストで結晶欠陥の少ない大型、高品質のIII 族空化物結晶の成長が実現できる(高品質で大型の結晶 を育成するためには、適切量のIII族企属成分を結晶が 成長する場に持続的に供給することが必要であり、結晶 成長の場として金属融液を用いることで、このことが実 現できる)。すなわち、前述した第1や第2の従来技術 の問題点である工程を複雑化させることなく、第3の従 来技術の問題点である高価な反応容器を用いることな く、かつ第3や第4の従来技術の問題点である結晶の大 30 きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードや LD等のデバイスを作製するための実用的な大きさのII 1族窒化物結晶および半導体デバイスを提供することが できる。

【0068】特に、請求項2記載の発明では、請求項1 記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金 属融液中或いは金属融液表面に、III族金属元素と他の 元素とにより構成される混合物もしくは化合物からIII 族金属成分が供給されることで、請求項1の作用効果に 加えて、徐々に安定的にIII族金属成分を結晶成長領域 に供給でき、これにより、結晶欠陥が少なく、結晶品質 の高いIII族窒化物結晶が失現できる。

【0069】また、請求項3記載の発明では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、反応容器の外部より供給することで、請求項1,請求項2の作用効果に加えて、さらに、継続的なIII族金属成分の供給が可能となる。従って、より大面積のIII族窒化物結晶を高品質で継続的に成長させることが可能となる。

【0070】また、請求項4記載の犯明では、III族企 属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化 13

合物が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中に含まれていることで、前求項1、請求項2の作用効果に加えて、結 品品質の高いIII族窒化物結晶の成長をスムーズに開始 させることができる。その結果、結晶成長初期の種結晶 の結晶品質が高く(結晶欠陥が少なく)、それを元に高 品質のIII族窒化物結晶を成長させることが可能とな る。

【0071】また、請求項5記載の発明では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する領域と空間的に分離した領域に存在することで、請求項1~請求項4の作用効果に加えて、一層安定的にIII族金属成分を結晶成長領域に供給することができ、より結晶品質の高いIII族釡化物結晶を成長させることが可能となる。

【0072】また、請求項6記載の発明では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域の温度と、III族窒化物結晶が成長する領域の温度とが異なっていることで、請求項5の作用効果に加えて、一層安定的にIII族金属成分を結晶成長領域に供給することができる。即ち、前述の混合物もしくは化合物が存在する領域から結晶成長領域にかけて、温度が変化していることから、III族金属成分は徐々に濃度が低くなり、継続的なIII族金属成分の拡散が可能となる。

【0073】また、請求項7記載の発明では、III族金 属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化 合物が、III族窒化物結晶が成長する温度付近で分解あ るいは溶融もしくは金属融液中に溶解することで、請求 項1~請求項6の作用効果に加えて、III族金属成分を 安定的に結品成及領域に供給することができる。その結 30 図である。 果、結晶品質の高いIII族全化物結晶を成長させること が可能となる。

【0074】また、請求項8記載の発明では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族金属元素と他の元素とにより構成される合金であることで、請求項1~請求項7の作用効果に加えて、合金として存在している時には安定であり、より一倍安定的にIII族金属成分をIII族金化物結晶が成長する領域に供給可能となる。その結果、より一層結晶品質の高いIII族窒化物結晶を成長させることが可能となる。

【0075】また、請求項9記載の発明では、低融点かつ高蒸気圧の金属がアルカリ金属であることで、請求項1~請求項8の作用効果に加えて、アルカリ金属がより低融点であるために、低い温度でIII旅室化物結晶を成長させることが可能となる。

【0076】また、請求項10記載の発明では、低融点かつ高蒸気圧の金属であるアルカリ金属がNaであることで、請求項9の作用効果に加えて、高純度かつ低コストで材料を入手することができ、更に取り扱いも比較的 50

容易であり、安全性が高い。

【0077】また、請求項12記載の発明によれば、請求項1乃至請求項10のいずれか、項に記載の結晶成長方法を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長することで、 半導体デバイスを作製することが可能な程度の大きく、 かつ結晶品質の高いIII族窒化物結晶を、低コストで提供することが可能となる。

【0078】また、請求項13記載の発明によれば、請求項12記載のIII族窒化物結晶を用いて半導体デバイスを作製することで、高性能なデバイスを低コストで実現できる。すなわち、このIII族容化物結晶は、前述のように、結晶欠陥の少ない高品質な結晶であり、このIII族窒化物結晶を用いて、デバイスを作製し、あるいは、III族窒化物の薄膜結晶成長用の基板として用いて、薄膜成長からデバイス作製を行うことで、高性能なデバイスが実現できる。なお、ここで言う高性能とは、例えば半導体レーザや発光ダイオードの場合には、従来実現できていない高出力かつ長寿命なものであり、電子デバイスの場合には低消費電力、低雑音、高速動作、高温動作可能なものであり、受光デバイスとしては低雑音、長寿命等のものである。

【図面の簡単な説明】

101

40

【図1】本発明に係る結晶成長装置の構成例を示す図である。

【図2】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す 図である。

【図3】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【図4】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【凶5】本発明に係る半導体デバイスの構成例を示す図である。

【図6】従来のレーザダイオードを示す図である。 【符号の説明】

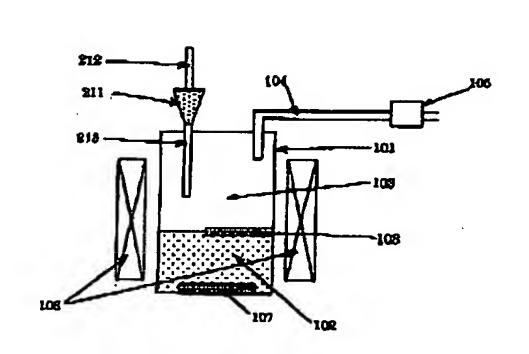
反応容器

102	混合融液
103	窒素ガス
104	
105	圧力調整機構
106	加熱基置(第一の加熱基置)
211	融液ホルダー
212	厂力供給管
213	融液ホルダー化給管
3 1 1	混合物もしくは化合物が存在する傾城
312	第二の加熱装置
401	反心容器
402	融液
409	GaN
403	発素ガス
101	

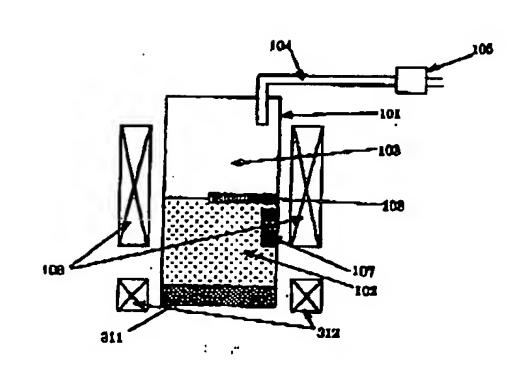
		9)	特開2001-102316
	15		16
405	圧力調整機構	505	p型C a Nガイド層
106	加熱装置	506	p型AlGaNクラッド層
501	n型G a N基板	507	p型GaNコンタクト層
502	n型AlGaNクラッド層	508	S i O2絶縁膜
503	n型GaNガイド層	509	p側オーミック電極A 1/N i
504	InGaN MQW(多重量子片戸)活	510	n側オーミック電極Al/Ti
性層			

[図1]

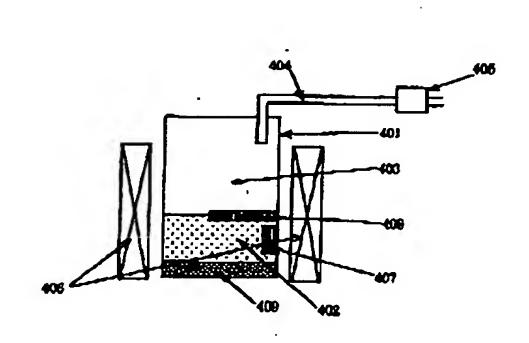
[図2]



[図3]



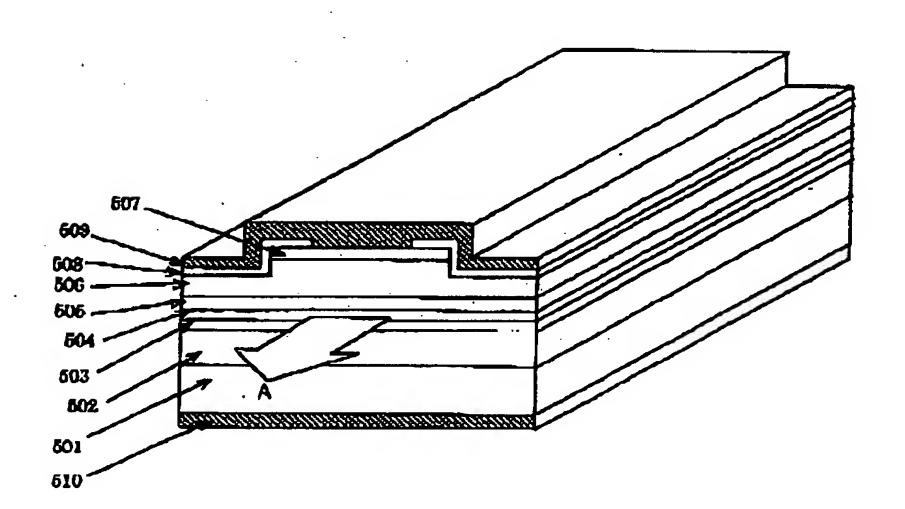
[図4]



(10)

特開2001-102316

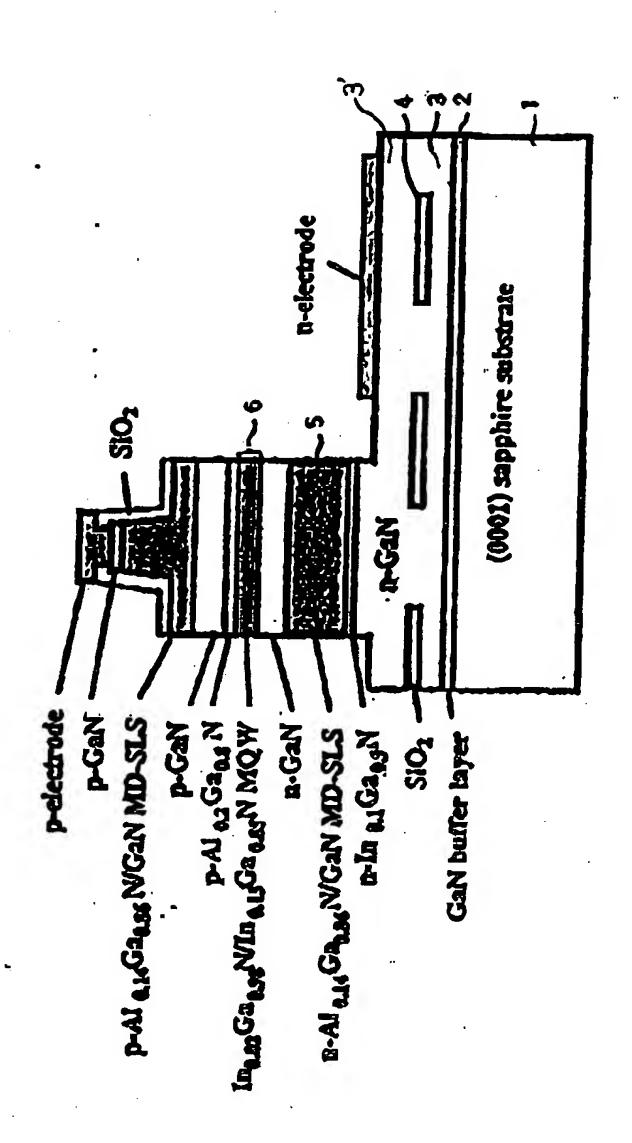
[図5]



(11)

特問2001-102316

[図6]



フロントページの統含

(72)発明者 皿山 正二

東京都人田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 鳥田 昌彦

宮城県仙台市青栗区貝ヶ森3-29-5

(72) 発明者 山根 久典

宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷1-12-4

(12)

ドターム(参考) 4G077 BE11 BE15 (XX04 CC10 HA02

HA06 HA12

5F041 AA31 AA40 CA05 CA31 CA40

CA63 CA65 CA83

5F053 AA03 AA32 BB04 DD20 FF02

GG01 HH04 IIII05 JJ01 JJ03

LI_03 RR03

5F073 AA13 AA45 AA71 CA07 CB02

CB22 DA02 EA29